

0 7 2 3 4 2 4 -1

на правах рукописи

КРЖИВИЦКАЯ Жанна Эдуардовна

**ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ПЕРЕХОДА
ЧАСТИЦ ЧЕРЕЗ МЕЖФАЗОВЫЕ ГРАНИЦЫ
ПОЛУПРОВОДНИК/ГАЗ (ВАКУУМ) И МЕТАЛЛ/
ПОЛУПРОВОДНИК (НА ПРИМЕРЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ
МЕДИ И СЕРЕБРА).**

02.00.04 физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**



Екатеринбург–2001

Работа выполнена в Уральском государственном
университете им. А.М. Горького на кафедре физики
конденсированного состояния

Научные руководители: доктор физико-математических
наук, профессор **Конев В.Н.**
кандидат физико-математических
наук, доцент Надольский А.Л.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Нейман А.Я.
кандидат физико-математических
наук, старший научный сотрудник
Титова С.Г.

Ведущая организация: Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН
(Екатеринбург)

Защита состоится 4.10 2001г. в 15⁰⁰ ч. на заседании
диссертационного совета К 212.286.02 по присуждению ученой
степени кандидата химических и кандидата физико-математичес-
ких наук в Уральском государственном университете им. А.М.
Горького по адресу:

620083, г. Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библио-
теке Уральского госуниверситета.

Автореферат разослан «4» сентября 2001г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

 /Подкорытов А.Л./

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



Актуальность работы. Исследования полупроводниковых соединений в качестве одной из основных задач ставят обнаружение явлений и эффектов, которые могут быть использованы для создания новых приборов. В ряде случаев кристаллографическая структура поверхности и транспортные свойства межфазовых границ играют определяющую роль в работе соответствующих устройств. Для исследования этих параметров необходимо изучение явлений переноса заряженных частиц (ионов и электронов) через границы твёрдое тело/газ и твёрдое тело/твёрдое тело. Разнообразие свойств объёма и, особенно, поверхности полупроводников не позволило до сих пор создать законченную модель межфазового взаимодействия даже для какого-либо одного класса соединений. Кроме того, существуют практические трудности, связанные с одновременным изменением степени легирования материала в ходе одного эксперимента и наблюдением влияния легирования на процессы переноса массы и заряда через поверхности раздела твёрдого тела с газовой атмосферой или твёрдым телом. По этим причинам подобные исследования необходимо проводить на модельных соединениях. Уникальными с этой точки зрения соединениями являются халькогениды меди и серебра $\text{Me}_{2-\delta}\text{X}$ ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$), в которых изменение концентрации носителей заряда обеспечивается процессом самолегирования – изменением состава в области гомогенности. Последнее можно осуществить достаточно легко и с большой точностью (до 10^{-5} мольных долей) в электрохимической ячейке с применением твёрдых электролитов по меди и серебру. Диссертационная работа выполнена в рамках исследований, проводимых в лаборатории физики многокомпонентных систем НИИ ФПМ при УрГУ при частичной поддержке гранта CRDF No: REC-005.

Цели и задачи работы.

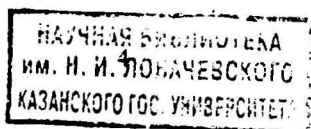
Целью настоящей работы является комплексное изучение термодинамики и кинетики процессов, происходящих на межфазовых границах полупроводник/газ (вакуум) и металл/полупроводник, на примере систем $\text{Me}_{2-\delta}\text{X}/\text{X}$ и $\text{Me}/\text{Me}_{2-\delta}\text{X}$

(Me=Cu, Ag; X=S, Se). В рамках этой общей проблемы в работе решались следующие задачи:

1. Исследование скорости диссоциации в вакуум фаз $\text{Me}_{2\pm\delta}\text{X}$ (Me=Cu, Ag; X=S, Se) в зависимости от состава фазы и температуры.
2. Анализ взаимосвязи кинетических параметров межфазовой границы $\text{Me}_{2\pm\delta}\text{X}/\text{X}$ (вакуум) с объёмными свойствами фаз в зависимости от температуры и концентрации ионных и электронных дефектов.
3. Определение лимитирующей стадии процесса диссоциации в вакуум соединений $\text{Me}_{2\pm\delta}\text{X}$.
4. Исследование скорости перехода атомов металла через твердофазную границу $\text{Me}/\text{Me}_{2\pm\delta}\text{X}$ (Me=Cu, Ag; X=S, Se).

Научная новизна.

1. В результате исследования процесса диссоциации в вакуум полупроводников $\text{Me}_{2\pm\delta}\text{X}$ (Me=Cu, Ag; X=S, Se) впервые выявлена реконструкция поверхности соединений при определённых составах $\delta_{\text{кр.}}(\text{T})$. Установлена взаимосвязь процессов реконструкции приповерхностных слоёв халькогенидов серебра с переходом порядок-беспорядок в катионной подрешётке и вырождением электронной подсистемы в объёме фаз. Впервые показана возможность образования на поверхности халькогенидов меди фазы постоянного состава, блокирующей процесс диссоциации.
2. На основании проведённого анализа оригинальных и литературных данных для $\text{Ag}_{2\pm\delta}\text{X}$ впервые обнаружено образование единой разрешенной зоны в результате перекрывания примесной зоны и зоны проводимости, что обуславливает металлизацию электронного газа в объёме соединений.
3. Впервые показано, что для перехода халькогена через межфазовую границу $\text{Me}_{2\pm\delta}\text{X}/\text{газ}$ (вакуум) существует энергетический барьер. Установлено, что для халькогенидов серебра барьер имеет биографическую природу и исчезает при температурах Таммана: $T_{\text{T}}=(0,3\pm 0,5)T_{\text{мл.}}$



4. Впервые определены лимитирующие стадии процесса диссоциации в вакуум исследуемых фаз: переход хемосорбированных на поверхности атомов халькогена в нейтральное состояние для $\text{Cu}_{2\pm\delta}\text{X}$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) и образование хемосорбированных двухатомных молекул X_2 для $\text{Ag}_{2\pm\delta}\text{X}$. На основании сделанных заключений предложена модель межфазового взаимодействия в системах $\text{Me}_{2\pm\delta}\text{X}/\text{газ}$ (вакуум).
5. Впервые показано отсутствие на межфазовой границе $\text{Me}/\text{Me}_{2\pm\delta}\text{X}$ ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ag}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}$) энергетических барьеров для перехода атомов металла.

Практическая значимость.

Изученные эффекты резкого изменения транспортных свойств приповерхностных слоёв халькогенидов меди и серебра позволяют определить температурные и концентрационные условия реконструкции поверхности соединений. Показана возможность прогнозирования условий для контролируемого изменения защитных свойств поверхности подобных соединений и материалов, находящихся в агрессивных средах. Предложенные в работе модельные представления о механизме переноса массы и заряда через исследованные межфазовые границы могут быть использованы при анализе явлений межфазовых взаимодействий для других полупроводниковых соединений и материалов.

В диссертации защищаются:

- Экспериментальные данные по исследованию скорости диссоциации в вакуум полупроводников $\text{Me}_{2\pm\delta}\text{X}$ ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ag}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}$) в зависимости от состава соединений и температуры.
- Экспериментальные данные о зависимости явлений реконструкции и фазообразования в поверхностных слоях $\text{Me}_{2\pm\delta}\text{X}$ при диссоциации от параметров электронной и ионной подсистем объёма соединений.
- Модель межфазового взаимодействия в системе $\text{Me}_{2\pm\delta}\text{X}/\text{газ}$.

— Экспериментальные и аналитические данные по электрохимическому исследованию природы контакта на межфазовой границе $\text{Me}/\text{Me}_{2\pm 8}\text{X}$.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 10 Международной конференции “Solid State Ionics”, Сингапур, 1995; на Всероссийской научной конференции, Нальчик, 1995; на Всероссийской научной конференции “Физика жидкостей, твёрдых тел и электролитов. Оптика и прикладные вопросы”, Стерлитамак, 1997; на IX Всероссийской студенческой научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, Екатеринбург, 1999; на Всероссийской конференции “Кинетика электродных процессов и ионно-электронный транспорт в твёрдых электролитах”, Екатеринбург, 2000; на Научно-технической конференции “Свердловскому ядерному научному центру—35 лет”, Заречный, 2001.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи и 7 тезисов докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, включающего 84 наименования, и приложения. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 26 рисунков и 10 таблиц. Литературный обзор помещён в начале 1, 2 и 4 глав для удобства восприятия материала.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность темы, кратко сформулирована цель работы.

Глава 1. Экспериментальное исследование процесса диссоциации в вакуум соединений переменного состава $\text{Me}_{2\pm 8}\text{X}$ ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$).

Дан обзор структуры и физико-химических свойств соединений $\text{Me}_{2\pm 8}\text{X}$, поставлены задачи исследования. Приведено

обоснование использования методики электрохимических ячеек для измерения скорости диссоциации в вакуум фаз $\text{Me}_{2+\delta}\text{X}$. Сущность методики сводится к следующему. При нагревании ячейки халькоген уходит с поверхности образца в вакуум (рис. 1). Чтобы поддерживать состав соединения постоянным, металл необходимо удалять из фазы с той же скоростью, с которой уходит в вакуум халькоген. Этот процесс осуществляется подачей внешнего напряжения на ячейку с отрицательным полюсом на металле и положительным на образце. При этом ионы металла отводятся из фазы через твёрдый электролит MeY , а электроны – по внешней цепи, ток измеряется амперметром. Плотность тока $|n|$ является, таким образом, мерой скорости отвода металла, а при постоянном

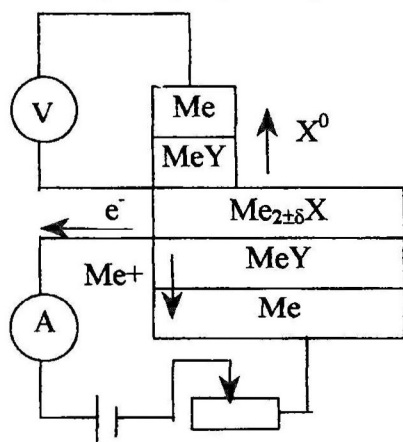


Рис. 1. Принципиальная схема электрохимической ячейки.

составе фазы – также мерой потока халькогена с поверхности фазы в вакуум. Состав контролируется по величине ЭДС бестоковой ячейки и определяется по кривым титрования. Таким образом, при данной температуре для любого установившегося состава фазы (величина δ в формуле $\text{Me}_{2+\delta}\text{X}$) существует однозначное количественное соответствие между потоком халькогена с поверхности образца и электронным током во внешней цепи.

Поликристаллические образцы $\text{Me}_{2+\delta}\text{X}$ были получены твердофазным спеканием в вакуумированных ампулах и аттестованы рентгенографически.

Основные экспериментальные результаты представлены на рис. 2 и 4. Для халькогенидов меди (рис. 2) зависимость потока халькогена от состава образца (ЭДС контрольной ячейки) носит

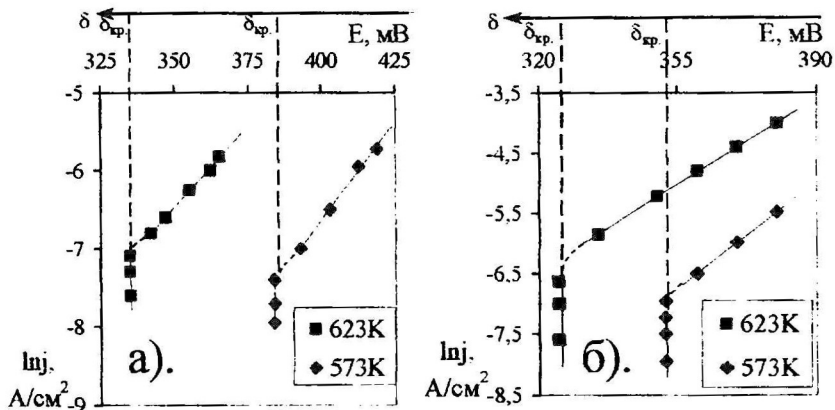


Рис. 2. Зависимости логарифма плотности тока-ЭДС ячейки, состав фазы (δ) для $Cu_{2-\delta}S$ (а) и $Cu_{2-\delta}Se$ (б).

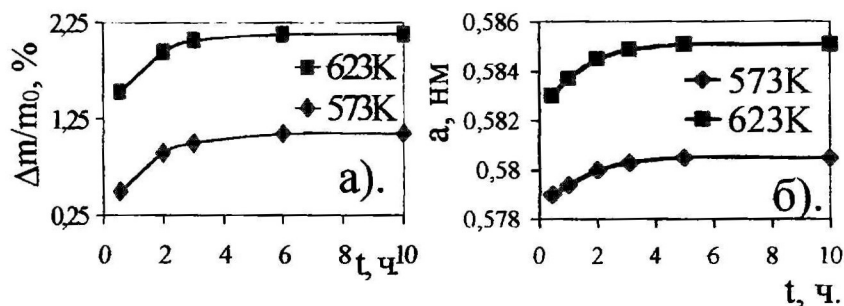


Рис. 3. Изотермы изменения массы (а) и параметра элементарной ячейки (б) селенида меди исходного состава $Cu_{1.75}Se$ при отжиге в вакууме.

нетривиальный характер. При достижении некоторого значения $\delta_{кр}(T)$ дальнейшее изменение потока халькогена не приводит к изменению состава, о чем свидетельствуют вертикальные участки на графиках.

Прямым подтверждением того, что при $\delta_{кр}(T)$ состав объема образца перестаёт изменяться служат данные, полученные в работе [1] (рис.3а, б). Проведённый нами анализ изменения массы образца и параметра элементарной ячейки показал, что про-

цесс диссоциации $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ при отжиге через некоторое время практически останавливается. По горизонтальным участкам значений $\Delta m/m_0$ и α были вычислены величины δ , которые в пределах погрешности совпали с величинами $\delta_{\text{кр}}$ на рис. 2 б.

В отличие от $\text{Cu}_{2-\delta}\text{X}$, скорость диссоциации $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Se}$ резко увеличивается при определённом составе в объеме $\delta_{\text{кр}}$ (рис. 4а). Для всех температур вблизи точек излома наблюдалось явление, подобное гистерезису. Так, при увеличении δ точки укладывались на ломаную линию со скачкообразным переходом с участка 1 на участок 2 (пунктирные стрелки). Переход занимал 10-30 минут в зависимости от температуры. При уменьшении δ наблюдался непрерывный переход с участка 2 на участок 1.

Экспериментальные зависимости для $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ не имеют каких-либо особенностей (рис. 4б).

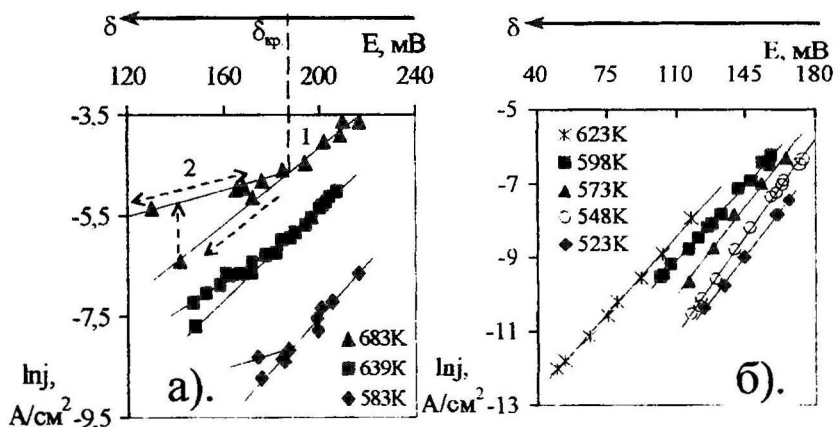


Рис. 4. Зависимости логарифма плотности тока–ЭДС ячейки, состав фазы (δ) для $\text{Ag}_{2\pm\delta}\text{Se}$ (а) и $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ (б).

Глава 2. Реконструкция поверхностных слоёв соединений переменного состава $\text{Me}_{2\pm\delta}\text{X}/\text{X}$ ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$).

Данные, приведённые на рис. 2а, б и 3а, б, кажутся, на первый взгляд, противоречивыми. А именно, в процессе диссо-

циации соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{X}$ (рис.2а, б) наблюдается изменение потока халькогена с поверхности фазы в некотором диапазоне величин даже после достижения в объёме состава $\delta_{\text{кр.}}$. В то же время из экспериментов по отжигу (рис.3а, б) следует, что процесс диссоциации блокируется при тех же составах в объёме фаз. Это противоречие результатов снимается, если предположить, что при $\delta_{\text{кр.}}$ на поверхности соединений образуется новая фаза со свойствами фазы постоянного состава. В рамках такой модели электрохимические эксперименты объясняются следующим образом: для составов с $\delta_{\text{кр.}}$ при отводе меди из образца её восполнение в объёме происходит за счёт разложения на поверхности фазы постоянного состава, при этом с поверхности в равном количестве уходит халькоген. Таким образом, поверхностная фаза разлагается на компоненты с той же скоростью, с какой медь выводится из объёма, и состав объёма сохраняется. Если же медь не отводить, как в экспериментах по отжигу, то поверхностная фаза блокирует процесс диссоциации. Образование на поверхности соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{X}$ подобных фаз подтверждается литературными данными по исследованию структуры тонких плёнок ($\sim 10^2$ Å) халькогенидов меди при тех же температурах и составах [2, 3].

Для халькогенидов серебра проведение термогравиметрических исследований оказалось затруднительным вследствие узкой области гомогенности соединений. Однако, поскольку исследования $\text{Cu}_{2-\delta}\text{X}$ показали возможность структурных изменений поверхностных слоёв при диссоциации соединений, данные для $\text{Ag}_{2+\delta}\text{X}$ попытались объяснить с этих же позиций. Основываясь на предположении о том, что реконструкция поверхности должна быть связана с изменением определённых параметров объёма фаз, была проведена обработка оригинальных и литературных данных [4, 5]. На рис. 5а, б и 6а, б представлены результаты по зависимости концентрации электронов и энтропии атомов металла в $\text{Ag}_{2+\delta}\text{X}$ от состава фазы.

На участке 1 рис. 5а и 6а концентрация электронов слабо зависит от концентрации доноров, то есть концентрация собственных электронов сравнима с концентрацией примесных или

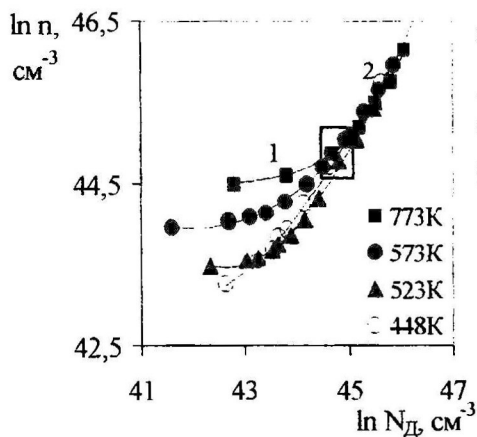


Рис. 5 а. Концентрация электронов в Ag_{2+6}Se в зависимости от состава фазы.

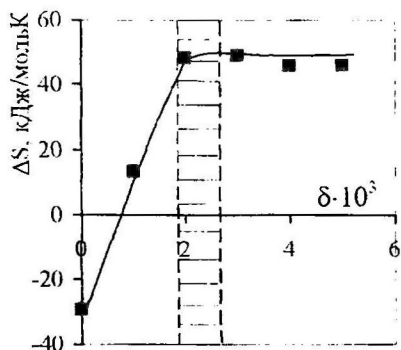


Рис. 5 б. Энтропия атомов серебра в Ag_{2+6}Se в зависимости от состава фазы.

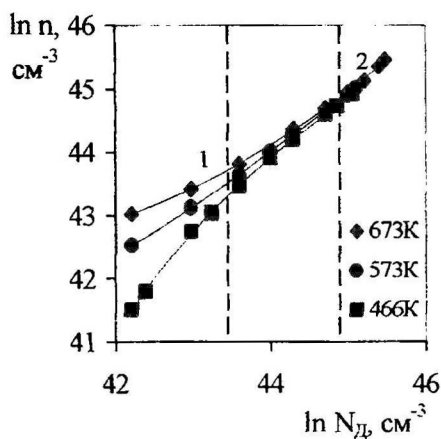


Рис. 6 а. Концентрация электронов в Ag_{2+6}S в зависимости от состава фазы.

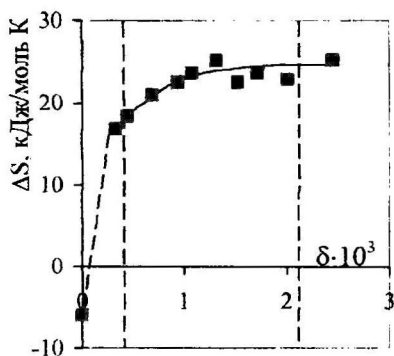


Рис. 6 б. Энтропия атомов серебра в Ag_{2+6}S в зависимости от состава фазы.

превышает её. С ростом N_d вклад примесных электронов увеличивается, и на участке 2 зависимости имеют вид прямых с угловым коэффициентом, равным единице: следовательно, $n_c = N_d$. Это означает, что доноры полностью ионизованы, и энергия ионизации обращается в ноль. Согласно зонной модели полупроводников это свидетельствует о перекрывании примесной зоны и зоны проводимости с образованием единой разрешённой зоны и металлизацией фазы.

Энтропия атомов серебра увеличивается с ростом их концентрации в обеих фазах и достигает насыщения (рис.5б и 6б). Этот факт трактуется как увеличение степени разупорядочения атомов в подрешётке серебра. Выделенные участки обозначают область изломов на графиках рис.4а и область исследованных составов на рис.4б, соответственно. Видно, что точки излома лежат в узкой области концентраций примеси, которая соответствует переходу от собственного полупроводника к области полного вырождения электронов и начала металлизации фазы. Металлизация приводит к увеличению степени экранирования катионов. Рост экранирования Ag^+ может, в свою очередь, способствовать процессу разупорядочения катионной подрешётки, как в объёме, так и на поверхности фазы. Возможность поверхностной реконструкции подтверждается тем фактом, что резкое изменение транспортных свойств поверхности $Ag_{2+\delta}Se$ сопровождается гистерезисом, который происходит за времена, характерные для изменений именно в ионной подсистеме. Таким образом, реконструкция поверхности $Ag_{2+\delta}Se$ обусловлена, возможно, образованием новой фазы в результате вырождения электронов и перехода порядок–беспорядок в катионной подрешётке в объёме фазы.

Интервал составов, для которого исследовался процесс диссоциации $Ag_{2+\delta}S$, целиком приходится на область разупорядочения катионной подрешётки. Однако, участок, соответствующий вырождению электронов, имеет значительно меньшую протяжённость, чем для $Ag_{2+\delta}Se$ и находится вблизи равновесия фазы с серебром. Поэтому для $Ag_{2+\delta}S$ по совокупности данных рис. 6а, б следует ожидать изменения транспортных свойств поверхности аналогичного таковому для селенида серебра при составах, близ-

ких к равновесию с серебром. Проводить же измерения скорости диссоциации $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ для этих составов не представляется возможным вследствие существенного увеличения времени эксперимента, что приводит к неизбежной деградации электрохимической ячейки. Таким образом, хотя катионная подрешётка в объёме $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ разупорядочена, но изменения электронной подсистемы, являющиеся, возможно, главными факторами перестройки поверхности соединения, происходят в интервале составов, который не удаётся исследовать.

Глава III. Модель перехода частиц халькогена через межфазовую границу $\text{Me}_{2+\delta}\text{X}/\text{газ}$ (вакуум) ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$).

В работе Риккерта [6] показана независимость потоков халькогена из твёрдого тела в газ и из газа в твёрдое тело для $\text{Me}_{2+\delta}\text{X}$. Это позволяет считать, что скорость равновесного процесса совпадает со скоростью неравновесного процесса для системы, находящейся в стационарном состоянии. Иными словами, величина скорости диссоциации фазы в вакуум равна величине потока обмена, который бы имел место на межфазовой границе, если бы над фазой существовала равновесная атмосфера паров халькогена. Принимая во внимание это положение, в данной работе сопоставлялись величины скорости диссоциации с величинами потока халькогена из газовой фазы в твёрдое тело. Также в работе [6] предложена методика определения числа атомов в молекулах халькогена, пересекающих межфазовую границу $\text{Me}_{2+\delta}\text{X}/\text{газ}$ (вакуум). Был проведён анализ экспериментальных

данных (рис.2, 4) по формуле
$$J_{X_n}(\delta) = J_{X_n}^* \exp \left\{ \frac{n(\mu_{X_n}(\delta) - \mu_{X_n}^*)}{kT} \right\}.$$

Показано, что с поверхности $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{2+\delta}\text{X}$ халькоген уходит преимущественно в виде атомов, а с поверхности $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ — в виде двухатомных молекул.

Для определения лимитирующей стадии процесса диссоциации $\text{Me}_{2+\delta}\text{X}$ была проведена обработка графиков $\ln j(E)$ с помощью уравнения Аррениуса; типичные зависимости представ-

лены на рис. 7. Вычисленные по углу наклона величины энергии активации (E_{a1} , таб. 2а-г) относятся к процессу (реакции) перехода халькогена из соединения в газ (вакуум). Переход предпола-

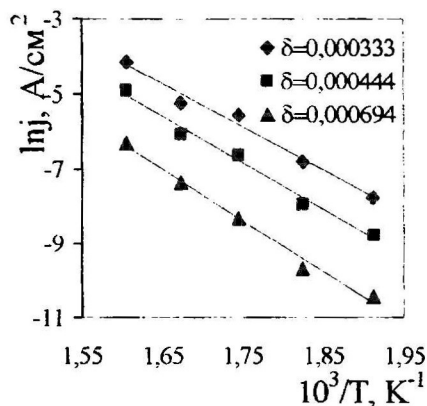


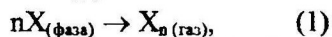
Рис. 7. Температурная зависимость плотности тока через границу $Ag_{2+\delta}S$ /вакуум.

только для реакции перехода двухатомной молекулы серы. Разность этих величин определяет энергию активации обратного процесса E_{a2} (таб. 2а-г). Видно, что E_{a2} увеличивается с ростом содержания серебра в $Ag_{2+\delta}S$, а для каждого данного состава уменьшается с ростом температуры.

Ранее было показано, что поверхность селенида серебра претерпевает реконструкцию при определённом для каждой температуры составе соединения. Следовательно, можно предположить, что при тех же составах фазы, при которых наблюдается излом на экспериментальных графиках, изменяется и механизм перехода частиц через межфазовую границу.

Для участка I (рис.4а) получилось хорошее совпадение экспериментальных величин E_{a1} с расчётными ΔH° только для реакции перехода Se_2 . Разность этих величин показывает также существование энергетического барьера для перехода селена че-

гался безбарьерным. С другой стороны, тепловой эффект реакции равен разности энтальпий конечного и исходного состояний частицы. С использованием термодинамических данных была рассчитана величина ΔH реакции перехода двухатомной молекулы и атома халькогена из $Me_{2+\delta}X$ в газ:



где $n=1, 2$ (см. таб. 2(а-г)).

Для $Ag_{2+\delta}S$ наблюдается достаточно хорошее совпадение изменения энтальпии с энергией активации

Таблица 2. Энергетические параметры процесса перехода халькогена через межфазовую границу $\text{Me}_{2-6}\text{X/X}$ (вакуум); E_a , ΔH° : кДж/моль; $\Delta S_{\text{эсп.}}$, $\Delta S^\circ_{\text{расч.}}$: Дж/моль·К.

Ag_{2+6}S				
$\delta \cdot 10^3$	T, K	E_{a1}	ΔH°	E_{a2}
$2\text{S (фаза)} \leftrightarrow \text{S}_2 \text{ (газ)}$				
0,333	523	95,8	77,2	18,6
	548		80,0	15,8
	573		84,2	11,6
	598		87,7	8,1
	623		91,3	4,6
0,444	523	103,9	80,4	23,5
	548		84,4	19,4
	573		87,7	16,2
	598		91,3	12,5
	623		95,0	8,8
0,694	523	111,9	86,0	25,9
	548		89,2	22,7
	573		93,8	18,1
	598		97,7	14,2
	623		101,7	10,2

Ag_{2+6}Se					
$\delta \cdot 10^3$	T, K	E_{a1}	ΔH°	E_{a2}	E_{a2}
$2\text{Se (фаза)} \leftrightarrow \text{Se}_2 \text{ (газ)}$					
1,0	583	81,5	68,5	13,0	
	639		75,4	6,1	
	653		77,1	4,4	
	683		80,8	0,7	
1,5	583	123,6	113,5	10,1	
	639		124,7	-1,1	
	653		127,5	-3,9	
	683		133,5	-9,9	
$2\text{Se (фаза)} \leftrightarrow 1/3\text{Se}_6 \text{ (газ)}$					
2,0	583	105,7	90,0		15,7
	639		99,1		6,6
	653		101,3		4,4
	683		106,2		≈ 0

Cu_{2-6}S			
$2\text{S (ж)} \leftrightarrow 2\text{S (газ)}$			
T, K	E_{a1}	$\Delta S_{\text{эсп.}}$	$\Delta S^\circ_{\text{расч.}}$
573	152,5	274,4	275,3
623		244,7	275,3

Cu_{2-6}Se			
$2\text{Se (ж)} \leftrightarrow 2\text{Se (газ)}$			
T, K	E_{a1}	$\Delta S_{\text{эсп.}}$	$\Delta S^\circ_{\text{расч.}}$
573	125,8	219,6	234,8
623		201,9	234,8

рез границу. Известно, что пары селена при данных температурах представляют собой смесь частиц от Se_2 до Se_6 . Для участка после излома, было получено вполне хорошее совпадение энергии активации с изменением энтальпии в предположении, что селен уходит с поверхности в виде Se_6 . Как для состава из участка 1, так и для состава из участка 2 величина барьера уменьшается с рос-

том температуры. Отрицательные величины барьера для состава из области излома означают, вероятно, наличие нескольких параллельных реакций при переходе от одного механизма диссоциации $2\text{Se}_{(\text{фаза})} \leftrightarrow \text{Se}_{2(\text{газ})}$ к другому $2\text{Se}_{(\text{фаза})} \leftrightarrow 1/3\text{Se}_{6(\text{газ})}$.

На рис. 8 представлены температурные зависимости величины барьера. Видно, что он исчезает в интервале температур, который совпадает с температурой Таммана: $T_T \approx (0,3 \div 0,5)T_{\text{пл}}$. Как известно, при этой температуре происходит отжиг дефектов в кристаллической решетке и резко возрастает, в частности, ско-

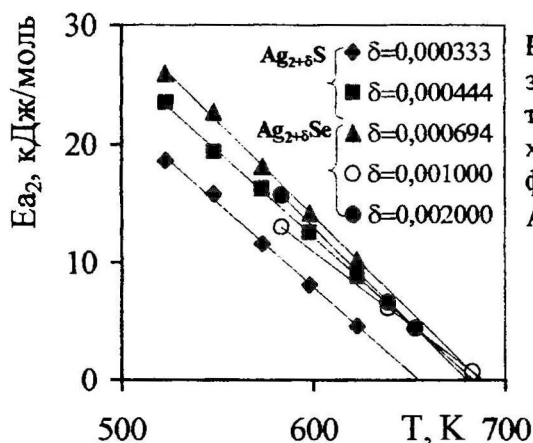


Рис. 8. Температурные зависимости энергии активации перехода частиц халькогена из газовой фазы (вакуума) в фазу $\text{Ag}_{2+\delta}\text{X}$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$).

рость поверхностной миграции частиц. Таким образом, энергетический барьер на межфазовой границе для халькогенидов серебра имеет биографическую природу (собственные дефекты, границы зёрен, дислокации и т. д.).

Для халькогенидов меди нет термодинамических данных, которые позволили бы определить изменение энтальпии реакции (1). Поэтому были рассчитаны параметры реакции перехода частиц халькогена из жидкого халькогена в газ:



где $n=1, 2$. При таком рассмотрении пришлось ограничиться только одним составом $\text{Cu}_{2-\delta}\text{X}$, соответствующим равновесию фаз с жидким халькогеном. Кроме того, мы не имели возможности сравнивать E_{a1} с ΔH реакции (1). Причина этого заключается в

том, что в равновесии с жидким халькогеном при температурах эксперимента находится не атомарный или двухатомный халькоген, а смесь молекул: $S \div S_8$ над жидкой серой и $Se \div Se_6$ над жидким селеном. Поэтому реакция (1) не может являться модельной для процесса диссоциации, так как для перевода смеси молекул X_n в газ X или X_2 требуется затрата энергии, которая на этом этапе исследований не может быть учтена из-за недостатка данных. В связи с этим нами было проведено сравнение изменения энтропии реакции перехода халькогена из жидкого халькогена в газ, состоящий из двухатомных молекул или из атомов, с экспериментальным изменением энтропии, рассчитанным из энергии активации. Из таблицы 2 б, г видно, что хорошее совпадение получено для реакции перехода через границу атомарного халькогена.

Итак, в результате проведённого анализа экспериментальных данных процесс перехода частиц халькогена через межфазовую границу $Me_{2+8}X/X$ можно представить в виде схемы на рис. 9 с привлечением положений электронной теории хемосорбции, разработанной Волькенштейном Ф.Ф. [7]. На стадии I ион халькогена переходит из решетки в хемосорбированное состояние на поверхности. В дальнейшем на стадии II на поверхности $Cu_{2-8}X$ происходит разрядка ионов халькогена. Поскольку халькогениды меди являются дырочными полупроводниками, то можно предположить, что и сера, и селен разряжаются относительно легко и ещё в виде атомов переходят в состояние физической адсорбции—состояние слабой связи. Из-за малой величины энергии этой связи фаза практически “теряет связь” с атомом. Поэтому все последующие процессы не влияют на энергетический баланс системы $Cu_{2-8}X/(вакуум)$. Следовательно, не влияют они и на величины потока халькогена, а также ЭДС ячейки. На стадии III атомы десорбируются. Таким образом, для $Cu_{2-8}X$ стадия разрядки хемосорбированных анионов является лимитирующей и определяет общую скорость процесса диссоциации соединений.

В отличие от $Cu_{2-8}X$, $Ag_{2+8}X$ являются электронными полупроводниками с высокой концентрацией электронов. Поэтому можно предположить, что скорость разрядки хемосорбированно-

го аниона на поверхности этих соединений мала, и время жизни частицы в таком состоянии достаточно велико. В этом случае на

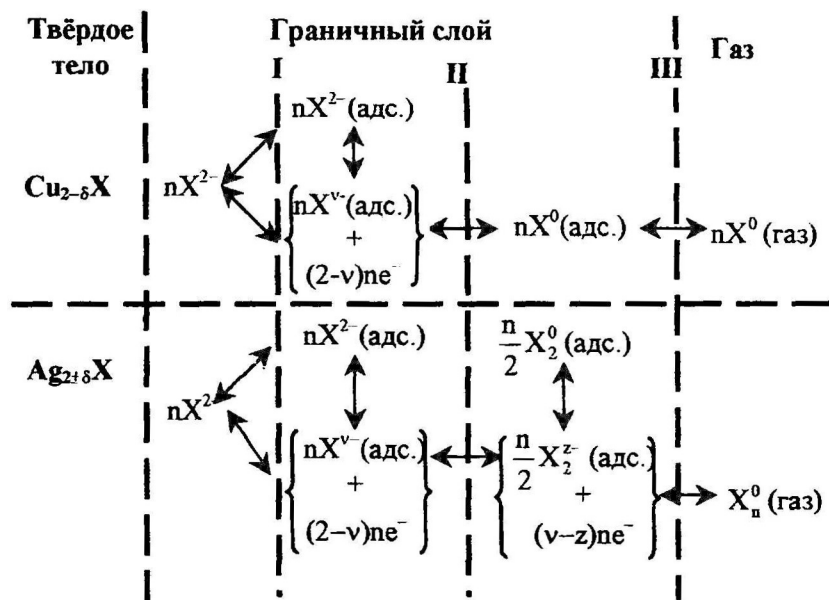


Рис. 9. Схема процесса перехода частиц халькогена через межфазовую границу $\text{Me}_{2+\delta}\text{X}/\text{X}$.

стадии II в результате поверхностной миграции хемосорбированные анионы объединяются в молекулы с эффективным зарядом z^- . Процесс разрядки такой молекулы, очевидно, облегчен. На стадии III молекула переходит в нейтральное состояние и десорбируется. Так как процесс образования молекулы с эффективным зарядом происходит на стадии сильной связи, то он оказывает непосредственное воздействие на энергетический баланс системы $\text{Ag}_{2+\delta}\text{X}/(\text{вакуум})$ и, следовательно, на измеряемые величины ЭДС ячейки и потока халькогена. Таким образом, стадия II—образова-

ние хемосорбированной молекулы—является лимитирующей и определяет общую скорость процесса диссоциации $\text{Ag}_{2\pm\delta}\text{X}$.

Глава IV. Исследование явлений переноса ионов и электронов через межфазовую границу $\text{Me}/\text{Me}_{2\pm\delta}\text{X}$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$).

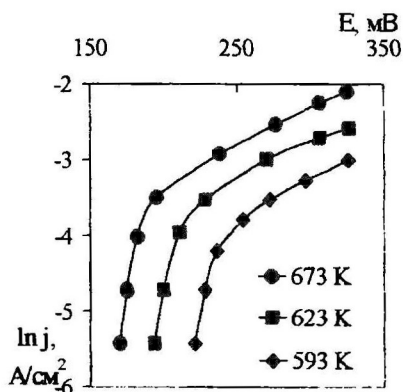


Рис. 10. Зависимость логарифма плотности тока через границу $\text{Cu}/\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ от ЭДС ячейки.

Литературные данные подобных исследований [8-10] сводятся к типичным зависимостям логарифма потока атомов металла через границу от ЭДС ячейки: рис. 10. Предполагалось, что линейный участок графиков описывается уравнением, подобным уравнению Тафеля, а большой угол наклона на следующем участке свидетельствует о появлении значительного перенапряжения на границе, причиной которого являются малые токи обмена. Однако, используемая авторами работ [8-10] малая площадь контакта металл/фаза вызвала сомнения

в правильности интерпретации полученных результатов. В данной работе эксперименты проводились с использованием электрохимической ячейки, в которой была обеспечена максимальная площадь контакта. Кроме того, исследования проводились в большем диапазоне токов, который на порядок превышает диапазон токов на рис. 10.

На рис. 11 представлены наши типичные экспериментальные графики. Линейный характер этих зависимостей показывает наличие омического контакта на межфазовой границе. С точки зрения теории замедленного разряда это говорит о том, что токи

обмена должны превышать наибольшие экспериментальные значения и, по крайней мере, на порядок превышать токи обмена, определённые в предыдущих работах экстраполяцией линейного участка. Таким образом, линейный участок графиков на рис. 10

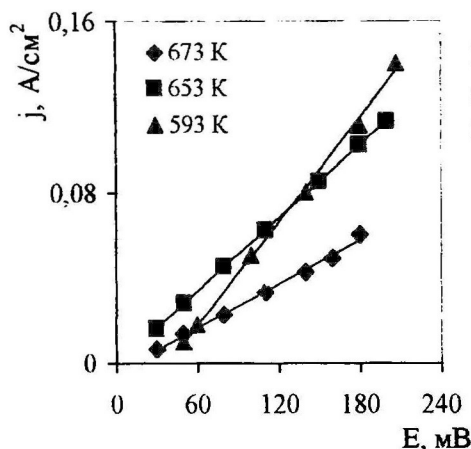


Рис. 11. Плотность тока через границу $\text{Cu}/\text{Cu}_{2-5}\text{S}$ в зависимости от ЭДС ячейки.

не имеет отношения к зависимости Тафеля, а последующий излом графиков можно объяснить влиянием каких-то неучтённых параметров, в том числе, возможно, и малой площадью контакта.

ВЫВОДЫ.

1. В результате исследования процесса диссоциации соединений в вакуум впервые установлено, что:
 - для Cu_{2-5}X при определённом для каждой температуре составе соединения на его поверхности образуется фаза постоянного состава;
 - для Ag_{2-5}Se резкое увеличение скорости перехода халькогена через межфазовую границу связано с реконструкцией поверхностного слоя, вызванной переходом порядок-беспорядок в катионной подрешётке фазы и одновременным вырождением электронной подсистемы; подобную реконструкцию поверхности фазы для Ag_{2-5}S следует ожидать для составов, соответствующих равновесию с серебром.

2. Для халькогенидов серебра впервые обнаружено образование примесной зоны с последующей металлизацией электронной подсистемы в объёме фаз.
3. Определена величина энергетического барьера перехода халькогена через межфазовую границу твёрдая фаза/газ (вакуум). Впервые показано, что для халькогенидов серебра барьер имеет биографическую природу и исчезает при температурах Таммана.
4. Впервые на примере системы $\text{Me}_{2\pm 8}\text{X}/\text{X}$ ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ag}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}$) разработана модель межфазового взаимодействия в системах твёрдая фаза/газ (вакуум). Установлено, что лимитирующей стадией процесса диссоциации является: для Cu_{2-8}X —переход хемосорбированного на поверхности атомарного халькогена в нейтральное состояние; для $\text{Ag}_{2\pm 8}\text{X}$ —образование на поверхности двухатомных хемосорбированных молекул халькогена.
5. Впервые экспериментально показано отсутствие энергетических барьеров для перехода атомов металла через межфазовую границу $\text{Me}/\text{Me}_{2\pm 8}\text{X}$, что может свидетельствовать об омическом контакте.

ЛИТЕРАТУРА.

- [1]. Сычиков А.В. Термодинамические и кинетические аспекты динамического равновесия в системах твердое тело/газ (на примере систем $\text{Me}_{2\pm 8}\text{X}/\text{X}$, где $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$). Дис... канд. физ.-мат. наук. Свердловск: УрГУ, 1988.
- [2]. Казинец М. М. Исследование условий образования Cu_{2-8}X . Неоган. Материалы. 1972. т. 8. № 6. С. 1011-1014.
- [3]. Boettcher A., Haase G., Treupnel H. // Z. Angew. Phys. 1955. V. 7. P. 478.
- [4]. Bonnecase G., Lichanot A., Gromb S. Proprietes electroniques et electrogalvaniques du sulfure d'argent α -domaine d'existence // J. Phys. Chem. Solids. 1978. V. 39. P. 813-821.
- [5]. Bonnecase G., Lichanot A. Proprietes electroniques et electrogalvaniques du seleniue d'argent α -domaine d'existence // J. Phys. Solids. 1981. V. 41. P. 935-942.

- [6]. H. Rickert Elektrochemische Untersuchungen über die Verdampfung von Schwefel aus festem Silbersulfid im Vakuum als Funktion des Chemischen Potentials des Schwefels// Z. Elektrochemie 1961. Bd. 65. S. 463.
- [7]. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987.
- [8]. Кудинова В.А. Кинетика и механизм реакционной диффузии в системах медь-сера и медь-селен. Дис... канд. физ.-мат. наук. Свердловск: УрГУ, 1974.
- [9]. Якшибаев Р.А. Исследование явлений переноса ионов и электронов в халькогенидах меди и серебра в процессе реакционной диффузии. Дис... канд. физ.-мат. наук. Свердловск: УрГУ, 1978.
- [10]. Троцан А.Н. Исследование влияния энергетического состояния поверхности металла на кинетические характеристики реакционной диффузии в системе металл-металлоид. Дис... канд. физ.-мат. наук. Свердловск: УрГУ, 1981.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

- 1. Konev V.N., Donyushkina L.A., Krjivitskaya About the maximum dissociation rate of ionic compounds.//10th International Conference on Solid State Ionics, Singapore, Abstracts, 3-8 December 1995. P. 23.
- 2. Конев В.Н., Крживицкая Ж.Э. Влияние внешних силовых полей на кинетику перехода ионов и электронов через межфазовые границы твёрдое тело-газ.//Физика межфазных явлений и процессов взаимодействия потоков энергий с твёрдыми телами: Тез. докл. Всероссийской научной конференции. Нальчик: Изд-во Кабардино-Балкарского государственного университета, 3-6 октября 1995. С. 39-40.
- 3. Конев В.Н., Дунюшкина Л.А., Крживицкая Ж.Э. Расчёт скоростей испарения атомов компонентов полупроводниковых соединений переменного состава ($M_{1\pm\delta}X$) // ЖФХ. 1997. т. 71. № 3. С. 569-572.

4. Konev V.N., Dunyushkina L.A. and Krzhivitskaja J.E. About Dissociation Rate of Ionic Crystals. *Ionics*. 1997. V. 3. P 1–5.
5. Крживицкая Ж.Э., Конев В.Н., Надольский А.Л., Торгашова Н.Н., Маткина Н.Н. Электрохимическое исследование потоков обмена на межфазовой границе твёрдое тело/газ на примере халькогенидов серебра // *Физика жидкостей, твёрдых тел и электролитов. Оптика и прикладные вопросы: Тез. докл. в сборнике трудов Всероссийской научной конференции. Том 2. Стерлитамак, 22–25 сентября 1997. С. 112–113.*
6. Надольский А.Л., Крживицкая Ж.Э., Торгашова Н.Н., Маткина Н.Н. Исследование транспортных свойств межфазовой границы в системе твёрдое тело/газ на примере халькогенидов меди и серебра // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. IX Всероссийской студенческой научной конференции. Екатеринбург: Изд. Уральского государственного университета, 21–23 апреля 1999. С. 13.*
7. Надольский А.Л., Крживицкая Ж.Э., Маткина Н.Н., Торгашова Н.Н. Электрохимическое исследование процесса реконструкции поверхности соединений переменного состава $Me_{2\pm\delta}X$ ($Me=Cu, Ag; X=S, Se$) // *Кинетика электродных процессов и ионно-электронный транспорт в твёрдых электролитах: Тез. докл. Всероссийской конференции. Екатеринбург, 24–26 апреля 2000. С. 43–44.*
8. Надольский А.Л., Крживицкая Ж.Э. Механизм процесса переноса массы и заряда через межфазовую границу твёрдое тело/газ // *Кинетика электродных процессов и ионно-электронный транспорт в твёрдых электролитах: Тез. докл. Всероссийской конференции. Екатеринбург, 24–26 апреля 2000. С. 38–39.*
9. Nadolsky A.L., Krzhivitskaya J.E., Matkina N.N. and Torgashova N.N. Chalcogen Evaporation at the $Ag_{2\pm\delta}X/Vacuum$ Interface ($X = S, Se$) // *Ionics*. 2000. V. 6. P. 235–238.
10. V.N. Konev, A.L. Nadolsky and J.E. Krzhivitskaya Transport Properties of the Interface Metal Chalcogenide/Vacuum // *Ionics*. 2001. V. 7. P. 138–141.

11. Надольский А.Л., Крживицкая Ж.Э., Куранова Н.Н., Губайдулина Н.Н. Применение метода электрохимических ячеек для изучения строения поверхностных слоёв полупроводниковых соединений // Свердловскому ядерному научному центру–35 лет: Тез. докл. Научно-технической конференции. Заочный: Изд. СФ НИКИЭТ, 5–7 июня 2001. С. 65.

Подписано в печать 28.08.01г. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Усл.печ.л. 1

Тираж 100 экз. Заказ № 218. Печать офсетная.

Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51. Типолаборатория УрГУ.
